

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-200335
 (43)Date of publication of application : 18.08.1988

(51)Int.Cl. G11B 7/24
 B41M 5/26
 G11B 11/10

(21)Application number : 62-031182 (71)Applicant : TDK CORP
 (22)Date of filing : 13.02.1987 (72)Inventor : HIRATA HIDEKI

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the curability of a protective layer provided on a recording layer disposed on a substrate and to improve a preservable property at and under a high temp. and high humidity by subjecting a coated film contg. a radiation curing type compd. and specific compd. to radiation curing thereby forming the above- mentioned protective layer.

CONSTITUTION: The protective film formed by subjecting the coated film into which the radiation curing type compd. and the compd. expressed by the formula (R is an alkyl group, L is an alkylene group, Y is a heterocyclic group) are incorporated to the radiation curing is provided on the recording layer disposed on the substrate. Oligoester acrylate is preferably used for the radiation curing type compd. and UV rays are used for the radiation. The compd. expressed by the formula is incorporated at about 0.1W20wt.% into the protective layer and the thickness of the protective layer is preferably about 0.1W30μm. Such protective film has a high curing rate and the strength of the cured film is high; in addition, the film is formable to a smaller film thickness. Since the crosslinking density is high, the penetration of the uncured monomer or oligomer into the recording layer and the consequent exertion of an undesirable influence thereto are obviated. The excellent preservable property is obtd. even at and under the high temp. and high humidity. This medium is adequately used for a disk, tape, drum, etc.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

8/15

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-200335

⑬ Int.Cl.⁴G 11 B 7/24
B 41 M 5/26
G 11 B 11/10

識別記号

府内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)8月18日

B-8421-5D
V-7265-2H
A-8421-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 光記録媒体

⑯ 特願 昭62-31182

⑰ 出願 昭62(1987)2月13日

⑱ 発明者 平田秀樹 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テイーディーケイ株式会社内

⑲ 出願人 テイーディーケイ株式 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
会社

⑳ 代理人 弁理士 石井陽一

EP03-0178
 -00WD-XX
 '03.10.04
 SEARCH REPORT

明細書

1. 発明の名称

光記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 基板上に記録層を有し、この記録層の上に保護層を有する光記録媒体において、保護層が放射線硬化型化合物および下記一般式(I)で表わされる化合物を含有する塗膜を放射線によって硬化させたものであることを特徴とする光記録媒体。

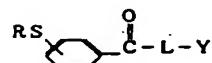
一般式(I)

(2) 放射線硬化型化合物がオリゴエステルアクリレートを含む特許請求の範囲第1項に記載の光記録媒体。

(3) 保護層中の一般式(I)で表わされる化合物の含有量が0.1~20wt%である特許請求の範囲第1項または第2項に記載の光記録媒体。

(4) 放射線が紫外線である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の光記録媒体。

(5) 保護層の厚さが0.1~30μmである特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の光記録媒体。



(上記一般式(I)においてRはアルキル基を表わし、しは、アルキレン基を表わし、Yは複素環基を表わす。)

3. 発明の詳細な説明

I. 発明の背景

技術分野

本発明は、レーザー光等の熱および光を用いて情報の記録、再生を行う光磁気記録媒体等の光記録媒体に関する。

先行技術とその問題点

光記録媒体の一つとして、光磁気メモリ媒体がある。

光磁気メモリの記録媒体としては、
 $MnBi$ 、 $MnAlGe$ 、 $MnSb$ 、
 $MnCuBi$ 、 $GdFe$ 、 $TbFe$ 、
 $GdCo$ 、 $PtCo$ 、 $TbCo$ 、
 $TbFeCo$ 、 $GdFeCo$ 、
 $TbFeO_3$ 、 $GdIG$ 、 $GdTbFe$ 、
 $GdTbFeCoBi$ 、 $CoFe_2O_4$ 。

等の材料が知られている。これらは、真空蒸着法やスパッタリング法等の方法で、プラスチックやガラス等の透明基板上に薄膜として形成される。これらの光磁気記録媒体に共通している特性としては、磁化容易軸が膜面に垂直方向にあり、さらに、カーフェードやファラデー効果が大きいという点をあげることができる。

この性質を利用して、光磁気記録媒体の記録方法としては、例えば次の方法がある。

まず、最初に膜全体を“0”すなわち一様に

に、キューリー点が100～200°C程度で補償点が室温付近であること。

第2に、ノイズとなる結晶粒界などの欠陥が比較的少ないとこと。

第3に高温成膜や長時間成膜等の方法をとらずに、比較的大面積にわたって磁気的、機械的に均一な膜が得られることができるとこと。

このような要求にこたえ、上記材料のなかで、近年、希土類-遷移金属の非品質垂直磁性薄膜が大きな注目を集めている。

しかし、このような希土類-遷移金属非品質薄膜からなる光磁気記録媒体は、大気に接したままで保存すると、基板をとおして侵入する大気中の酸素や水により希土類が選択的に腐食あるいは酸化されてしまい、情報の記録、再生が不可能となる。

そこで、一般には、前記磁性薄膜層と基板との間に保護用の中間層を設けた構成を有するものが多く研究されている。

従来、このような防湿性の保護層としては、

磁化しておく（これを消去といふ）。つぎに、“1”を記録したい部分にレーザービームを照射する。レーザービームが照射されたところは温度が上昇し、キューリー点に近づいた時、そしてさらにキューリー点をこえた時には、保持力Hcに近づく。そして、レーザービームを消し室温にもどせば、反磁場のエネルギーにより磁化は反転し、さらには、レーザービームの照射の際、外部磁場を初期と反対の方向に与えて室温にもどすと、磁化反転し、“1”なる信号が記録される。

また、記録は初期状態が“0”であるから、レーザービームを照射しない部分に“0”的まま残る。

記録された光磁気メモリの読み取りは、同じようにレーザービームを用いて、このレーザービーム照射光の磁化の方向による反射光の偏光面の回転、すなわち磁気光効果を利用して行われる。

このような媒体に要求されることとは、第1

一酸化ケイ素、二酸化ケイ素等の無機系の真空蒸着膜等を設ける試み（特開昭58-80142号等）が開示されている。

これらの保護層のうち、例えばSiO₂などの無機系の保護層は、スパッタ法および蒸着法等により形成される。

しかし、これらの方法によっては、均一かつ緻密で一様におおわれた成膜が難しく、防湿性が十分な保護層はえられない。そのため、光磁気記録媒体の磁性薄膜層の経時劣化が改善されない。

また、常温硬化性の樹脂の塗布保護層でも、十分な防湿性は得られず、保存まだ水分、酸素の透過等の影響があり、これが劣化をうながす。

また、放射線硬化型化合物の塗膜を紫外線などにより硬化させた保護層が提案されており（特開昭61-133067号）、その中でオリゴエステルアクリレートと光増感剤としてメチルベンゾイルフォーメート（ストーファー

ジャパン社製バイキュア55)とを含む塗膜を硬化させたものが開示されている。

しかし、これらでは保護膜機能および硬化性の点で未だ十分でない。

具体的には、硬化速度が小さいこと、薄膜にした際の硬化膜の強度が十分に得られないこと、膜厚を大きくする必要性があること、などの問題が挙げられる。これらの問題は主に光重合開始剤ないし光増感剤の光吸收性が十分でなくラジカル開裂が進行しにくいことに起因する。

また、硬化が十分でないと、架橋密度が低くなり、未硬化のモノマー又はオリゴマーが記録層の方に浸透して記録層に悪影響を及ぼす。このような現象は特に高温高湿の保存によって顕著となる。

このため、このような硬化膜を用いた光記録媒体では信頼性が十分とはいえない。

なお、このような問題は、いわゆる相転移タイプの記録層を有する光記録媒体でも同様であ

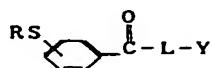
(上記一般式(I)においてRはアルキル基を表わし、Lは、アルキレン基を表わし、Yは複素環基を表わす。)

IV 発明の具体的構成

以下、本発明の具体的構成について、詳細に説明する。

本発明の光記録媒体は、基板上に記録層を有し、この記録層の上に保護層を有するものであって保護層は放射線硬化型化合物および下記一般式(I)で表わされる化合物を含有する塗膜を放射線によって硬化させたものである。

一般式(I)



上記一般式(I)において、Rは炭素数1~4の置換もしくは非置換のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等を表わし、なかでもメチル基、エチル基等が好

き。

II 発明の目的

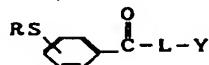
本発明の目的は、有機保護コート層を有する光記録媒体であって、保護層の硬化性が高く、特に高温、高湿下における保存性に優れた光記録媒体を提供することにある。

III 発明の開示

このような目的は、以下の本発明によって達成される。

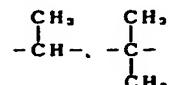
すなわち、本発明は、基板上に記録層を有し、この記録層の上に保護層を有する光記録媒体において、保護層が放射線硬化型化合物および下記一般式(I)で表わされる化合物を含有する塗膜を放射線によって硬化させたものであることを特徴とする光記録媒体である。

一般式(I)



ましい。

Lは炭素数1~3の置換もしくは非置換のアルキレン基、例えば-CH₂-、



等を表わし、なかでも



が好ましい。

Yは、複素環基、例えばモルホリノ基、2-モルホリニル基、ビペリジノ基、4-ビペリジニル基、2-ビリジル基、2-キノリル基、1-ビロリジニル基、1-ビロリル基、2-チエニル基、2-フリル基等を表わし、なかでもモルホリノ基が好ましい。

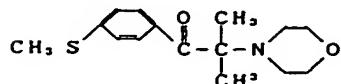
RS-は、一般式(I)中のベンゼン環の置換可能ないずれの位置でベンゼン環と結合してもよいが、



の P 位であることが好ましい。

本発明において、一般式 (I) で表わされる化合物のうちで、最も好ましいものは以下のものである。

化合物 A



この化合物 A は、IRGACURE 907 (日本チバガイギー社製) として市販されているものである。

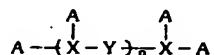
一般式 (I) で表わされる化合物は、放射線硬化の際光重合開始剤ないし光増感剤として作用するものである。

このような化合物の保護層における含有量は、0.1 ~ 20 wt%、好ましくは 1 ~ 10 wt% とするのがよい。

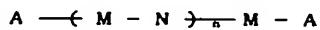
0.1 wt% 未満では光重合開始剤ないし光増

6500、M-8030、M-8060、M-8100 等 (東亜合成化学社製) として市販されているものを用いることができ、これらは下記式 (A)、(B) で示されるものである。

(A)



(B)



A : アクリレート基またはメタクリート基、
M : 2 価アルコール (例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,6-ヘキサンジグリコール、ビスフェノール A 等) 残基、
N : 2 塩基酸 (例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、アシビン酸、コハク酸等) 残基、
n : 1 ~ 10、好ましくは 2 ~ 5

このようなオリゴエステルアクリレートは単独で使用してもよい。

また、他の放射線硬化型化合物を併用してもよい。そのような場合、オリゴエステルアクリレート

感剤としての作用が十分ではないからであり、20 wt% をこえると残存する光重合開始剤ないし光増感剤が記録層に浸透し、記録層に悪影響を与えるからである。

本発明の光記録媒体の保護層に含有される放射線硬化型化合物にオリゴエステルアクリレートが含まれることが好ましい。

オリゴエステルアクリレートは、アクリレート基またはメタクリレート基を複数有するオリゴエステル化合物である。そして好ましいオリゴエステルアクリレートとしては、分子量 1000 ~ 10000、好ましくは 2000 ~ 7000 であって、重合度 2 ~ 10、好ましくは、3 ~ 5 のものが挙げられる。また、これらのうちアクリレート基またはメタクリレート基を 2 ~ 6 個有する多官能オリゴエステルアクリレートが好ましい。

官能オリゴエステルアクリレートとしてはアロニックス M-7100、M-5400、M-5500、M-5700、M-6250、M-

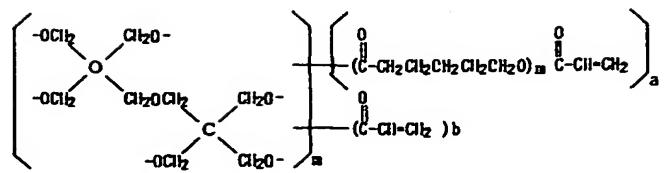
リレートは、放射線硬化型化合物中 20 wt% 以上存在することが好ましい。

上記のオリゴエステルアクリレートには、他の放射線硬化型化合物を併用することができ、このようなものとしては、イオン化エネルギーに感応し、ラジカル重合性を示す不飽和二重結合を有するアクリル酸、メタクリル酸、あるいはそれらのエステル化合物のようなアクリル系二重結合、ジアリルフタレートのようなアリル系二重結合、マレイン酸、マレイン酸誘導体等の不飽和二重結合等の放射線照射による架橋あるいは重合する基を分子中に含有または導入したモノマー、オリゴマーおよびポリマー等を挙げることができる。

放射線硬化型モノマーとしては、分子量 2000 未満の化合物が、オリゴマーとしては分子量 2000 ~ 10000 のものが用いられる。

これらはステレン、エチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレング

リコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、1,6-ヘキサンジコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジコールジメタクリレート等も挙げられるが、特に好ましいものとしては、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（メタクリレート）、ペンタエリスリトールアクリレート（メタクリレート）、トリメチロールプロパントリアクリレート（メタクリレート）、トリメチロールプロパンジアクリレート（メタクリレート）、ウレタンエラストマー（ニッボラン4040）のアクリル変性体、あるいはこれらのものにCOOH等の官能基が導入されたもの、フェノールエチレンオキシド付加物のアクリレート（メタクリレート）、下記一般式で示されるペンタエリスリトール縮合環にアクリル基（メタクリル基）またはε-カプロラクトン-アクリル基のついた化合物、



- 1) $(CH_2=CHCOOH)_3-CCH_2OH$
(特殊アクリレートA)
- 2) $(CH_2=CHCOOH)_3-CCH_2OH_3$
(特殊アクリレートB)
- 3) $(CH_2=CHCO(OC_3H_8)_n-OCH_2)_3-CCH_2CH_3$
(特殊アクリレートC)
- 4) $CH_2=CHCO(OC_2H_4)_2-O-\text{[aromatic ring]}-\text{SO}_2$
 $CH_2=CHCO(OC_2H_4)_2-O-\text{[aromatic ring]}-\text{CH}_3$
(特殊アクリレートD)
- 5) $CH_2=CHCO(OC_2H_4)_2-O-\text{[aromatic ring]}-\text{C}-\text{CH}_3$
 $CH_2=CHCO(OC_2H_4)_2-O-\text{[aromatic ring]}-\text{C}-\text{CH}_3$
(特殊アクリレートE)



式中、m = 1、a = 2、b = 4 の化合物（以下、特殊ペンタエリスリトール縮合物Aという）、

m = 1、a = 3、b = 3 の化合物（以下、特殊ペンタエリスリトール縮合物Bという）、

m = 1、a = 6、b = 0 の化合物（以下、特殊ペンタエリスリトール縮合物Cという）、

m = 2、a = 6、b = 0 の化合物（以下、特殊ペンタエリスリトール縮合物Dという）、

および下記一般式で示される特殊アクリレート類等が挙げられる。

- 7) $CH_3-(CH_2)_n-COOCH_2-C\begin{array}{c} CH_2\text{ COOCH}=\text{CH}_2 \\ | \\ CH_2\text{ COOCH}=\text{CH}_2 \end{array}$
(n ≠ 16)
(特殊アクリレートG)
- 8) $CH_2=CHCOO-(CH_2CH_2O)_4-COCH=\text{CH}_2$
(特殊アクリレートH)
- 9) $CH_2=CHCOOCH_2CH_2\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOCH}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOCH}=\text{CH}_2 \end{array}$
(特殊アクリレートI)
- 10) $CH_2=CHCOOCH_2CH_2\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOCH}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOCH}=\text{CH}_2 \end{array}$
 $CH_2CH_2O-CO-(CH_2)_5-OCOCH=\text{CH}_2$
(特殊アクリレートJ)

また、放射線硬化型オリゴマーとしては、ウレタンエラストマーのアクリル変性体、あるいはこれらのものにCOOH等の官能基が導入されたもの等が挙げられる。

また、上記の化合物に加えて、あるいはこれにかえて熱可塑性樹脂を放射線感応変性することによって得られる放射線硬化型化合物を用いてもよい。

このような放射線硬化性樹脂の具体例としては、ラジカル重合性を有する不飽和二重結合を示すアクリル酸、メタクリル酸、あるいはそれらのエステル化合物のようなアクリル系二重結合、ジアリルフタレートのようなアリル系二重結合、マレイン酸、マレイン酸誘導体等の不飽和結合等の、放射線照射による架橋あるいは重合する基を熱可塑性樹脂の分子中に含有、または導入した樹脂である。

放射線硬化性樹脂に変性できる熱可塑性樹脂の例としては、塩化ビニル系共重合体、飽和ポリエスルテル樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノキシ系樹脂、雄雌素誘導体等を挙げることができる。

その他、放射線感応変性に用いることのできる樹脂としては、多官能ポリエステル樹脂、ボ

膜組成の混合物の粘度、目的とする塗膜厚さ等を考慮して適宜決定すればよい。

本発明において塗膜に照射する放射線としては、紫外線、電子線等が挙げられるが、紫外線が好ましい。

紫外線を用いる場合には、前述したような放射線硬化型化合物の中には、通常、光重合増感剤が加えられる。

光重合増感剤としては、必要に応じ前記的一般式(I)で表わされる化合物の他に、次のような公知ものが併用できる。

例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、 α -メチルベンゾイン、 α -クロルデオキシベンゾイン等のベンゾイン系、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ビスジアルキルアミノベンゾフェノン等のケトン類、アセトラキノン、フェナントラキノン等のキノン類、ベンジルジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド等のスルフィド類等を挙げができる。

リエーテルエステル樹脂、ポリビニルビロリドン樹脂および誘導体(PVPオレフィン共重合体)、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、スピロアセタール樹脂、水酸基を含むアクリルエステルおよびメタクリルエステルを重合成分として少くとも一種含むアクリル系樹脂等も有効である。

このような放射線硬化型化合物の保護層の膜厚は0.1~30μm、より好ましくは1~10μmである。

この膜厚が0.1μm未満になると、一様な膜を形成できず、湿度が高い雰囲気中での防湿効果が十分でなく、記録層の耐久性が向上しない。また、30μmをこえると、樹脂膜の硬化の際に伴う収縮により記録媒体の反りや保護膜中のクラックが生じ、実用に耐えない。

このような塗膜は、通常、スピナーコート、グラビア塗布、スプレーコート、ディッピング等、種々の公知の方法を組み合わせて設層すればよい。この時の塗膜の設層条件は、塗

そして、このような光重合増感剤と放射線硬化型化合物を含有する塗膜を紫外線によって硬化させるには、公知の種々の方法に従えばよい。

たとえば、キセノン放電管、水銀放電管などの紫外線電球等を用いればよい。

また、場合によっては電子線を用いることもできる。

本発明の光記録媒体に用いられる基板は、樹脂や各種ガラス等によって形成される。

好ましい樹脂としては、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ポリメチルベンテン樹脂等があげられる。

なお、記録は基板をとおして行うので、書き込み光なし読み出し光に対する透過率は86%以上とする。

また、基板は、通常ディスク状とし、1.2~1.5mm程度の厚さとする。

このようなディスク状基板の記録層形成面には、トラッキング用の溝ないレピットが形成さ

れてもよい。

溝の深さは、 $\lambda / 8n$ 程度、特に $\lambda / 6n \sim \lambda / 12n$ (ここに、 n は基板の屈折率である)とされる。また、溝の巾は、トラック巾程度とされる。

そして、通常、この溝の凹部に位置する記録層を記録トラック部として、書き込み光および読み出し光を基板裏面側から照射することが好ましい。

このように構成することにより、書き込み感度と読み出しのC/N比が向上し、しかもトランкиングの制御信号は大きくなる。

また、その他の基板の形状として、テープ、ドラム等としてもよい。

本発明における記録層としては磁性薄膜層が挙げられる。

磁性薄膜層は、変調された熱ビームあるいは変調された磁界により、情報が磁気的に記録されるものであり、記録情報は磁気-光変換して再生するものである。

このような磁性薄膜層の膜厚は、0.01~1μmが好ましい。

この他記録層の材質としては、いわゆる相転移タイプのものとして、例えば、

Te-S_e、Te-S_e-S_n、
Te-Ge、Te-In、Te-S_n、
Te-Ge-Sb-S、
Te-Ge-As-Si、Te-Si、
Te-Ge-Si-Sb、
Te-Ge-Bi、
Te-Ge-In-Ga、
Te-Si-Bi-Tl、
Te-Ge-Bi-In-S、
Te-As-Ge-Sb、
Te-Ge-Se-S、
Te-Ge-Se、
Te-As-Ge-Ga、
Te-Ge-S-In、
Se-Ge-Tl、Se-Te-As、
Se-Ge-Tl-Sb、

このような磁性薄膜層の材質としては、Gd、Tb等の希土類金属とFe、Co等の遷移金属の合金をスパッタ、蒸着法等により、非晶質膜として形成したものであり、しかもFeとCoを必須含有成分とするものである。

この場合、FeとCoの総含有量は、65~85at%であることが好ましい。

そして、残部は実質的に希土類金属、特にGdおよび/またはTbである。

そして、その好適例としては、TbFeCo、GdFeCo、GdTbFeCo等がある。

なお、これら磁性薄膜層中には10at%以下の範囲でCr、Al、Ti、Pt、Si、Mo、Mn、V、Ni、Cu、Zn、Ge、Au等が含有されてもよい。

また、希土類元素として10at%以下の範囲でSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等を含有してもよい。

Se-Ge-Bi、Se-S(以上、特公昭54-41902号、特許第1004835号など)

TeO_x(特開昭58-54338号、特許第974257号記載のTe酸化物中に分散されたTe)、

TeO_x+PbO_x(特許第974258号)、

TeO_x+VO_x(特許第974257号)、その他、Te-Tl、Te-Tl-Si、Se-Zn-Sb、Te-Se-Ga、TeN_x等のTe、Seを主体とするカルコゲン系

Ge-Sn、Si-Sn等の非晶質-結晶質転移を生じる合金

Ag-Zn、Ag-Al-Cu、Cu-Al等の結晶構造変化によって色変化を生じる合金、In-Sb等の結晶粒径の変化を生じる合金などがある。

本発明においては基板と記録層との間に中間

層を設けててもよい。

中間層の材質としては、酸素、炭素、窒素、硫黄等を含む化合物、例えば、 SiO_2 、 SiO 、 AlN 、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 、 ZnS 、 BN 、 TiO_2 、 TiN 等ないしこれらの混合物などの各種誘導体物質；ガラス、例えばホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、アルミニウムホウケイ酸ガラス等あるいはこの中に Si_3N_4 等を含むものなどを用いればよい。なかでも、 SiO_2 40～80 wt%のホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、アルミニウムホウケイ酸ガラスや、これらの SiO_2 の一部を Si_3N_4 等で置換したものが好ましい。

これらのうちで特に好ましいものとしては、下記のものが挙げられる。

(1) 酸化ケイ素 40～60 wt%と。
 BaO 、 CaO 、 SrO 、 MgO 、 ZnO 、 PbO 等の2価金属酸化物 50 wt%以下および／またはアルカリ金属酸化物 10 wt%以下と、

Si_3N_4 、 AlN 、 Al_2O_3 、 ZnS 等、あるいはこれらの混合物などを誘電体物質を誘電体層として 500～1500 Å 程度に設層したもののが好ましい。

この場合、誘導体層 800 nm における屈折率 1.8～3.0 のものが好ましく、 Si と希土類金属および／または Al を含み、 O および N を含むものが好適である。

このような中間層と同材質の層は、記録層と前記した保護層との間に保護中間層として設層してもよい。厚さも同程度とすればよい。

前記した保護層の上には、通常接着剤層を介して保護板が設けられる。

すなわち、前記の基板の裏面（記録層を設けていない側の面）側からのみ記録・再生を行う、いわゆる片面記録の場合にのみ、この保護板を用いる。

このような保護板の樹脂材質は特別に透明性等を要求されることなく、種々の樹脂、例えば、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリス

酸化ホウ素および／または酸化アルミニウムとを含有するもの。

(2) Si と他の金属または半金属元素として Ba 、 Ca 、 Sr 、 Mg 、 Zn 、 Pb 等の 1 種以上、 Al 、 B の 1 種以上およびアルカリ金属元素の 1 種以上のうちの少なくとも 1 つを含み、全金属ないし半金属中の Si 原子比が 0.3～0.9 であり、さらに O および N を含み、 $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ が 0.4～0.8 であるもの。

このような中間層は、500～3000 Å、好みくは 800～2500 Å の厚さとするのがよい。

500 Å 未満となると、耐候性が十分でないからであり、1500 Å をこえると、厚すぎて媒体とした場合感度が低下してしまうからである。

なお、これら中間層としては、上記のガラス層を中間層下地として 300～1000 Å 程度に設層し、この上に SiO_2 、 SiO 、

チレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、メタクリル樹脂、ポリアミド、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリアセタール、ふっ素樹脂等の各種熱可塑性樹脂、

フェノール樹脂、エリア樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン、アルキド樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ケイ素樹脂等の各種熱可塑性樹脂等が使用可能である。

なお、ガラス、セラミック等の各種無機材質を保護板として用いてもよい。

このものの形状、寸法等は上記の基板のそれとほぼ同様とされる。

このような保護板は、前述したように接着剤層を介して接着される。接着剤層は、通常、ホットメルト樹脂等の接着剤であって、この膜厚は 1～100 μm 程度とされる。

他方、上記の保護板を用いる代りに、前記の記録層、保護層等を有する基板をさらに 1 セット用いて、両記録層を内側にして対向させて、接着剤層を用いて貼り合せて、両基板の裏面側

から書き込みを行なう、いわゆる両面記録タイプとしてもよい。

さらに、これらの基板や保護板の裏面（記録層を設けていない側の面）には各種保護膜としてのハードコート層を設けることが好ましい。

ハードコート層の材質としては、前述した保護層の材質と同様なものとしてもよい。

V 発明の具体的な作用効果

本発明によれば、保護層が放射線硬化型化合物および前記一般式（I）で表わされる化合物を含有する塗膜を放射線によって硬化させたものであるため、保護層の硬化性が高い。すなわち、硬化速度が大きく、硬化膜の強度も大きい。また膜厚も小さくすることができる。

このようなことから光記録媒体として用いた場合、架橋密度が高いため未硬化のモノマー オリゴマーが記録層の方に浸透して記録層に影響を及ぼすという弊害が除去できる。また、高温高湿下における保存性に優れる。

同じ）の保護中間層を膜厚1000Åにスパッタリングで設層し、この保護中間層の上に下記の放射線硬化型化合物および本発明の化合物Aを含む塗布組成物を保護層としてスピナーコートで設層した。

（塗布組成物）

多官能オリゴエステルアクリレート（商品名アロニックスM-8030：東亜合成社製）

100重量部

化合物A

（IRGACURE 907：

日本チバガイギー社製）

5重量部

このような塗布組成物を設層後、120W/cmの紫外線を15sec照射し架橋硬化させ、硬化膜とした。

この時の膜厚は5μであった。

これをサンプル1とする。

サンプル1において保護層に含有させる化合物Aを下記の化合物B、C、Dにかえる以外は同様にしてサンプル2、3、4を作製した。

VI 発明の具体的実施例

以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

直徑13cm、厚さ1.2mmのピスフェノールA系のポリカーボネート樹脂（分子量1500）からなる基板上にガラス（SiO₂ 48wt%，Al₂O₃ 15wt%，B₂O₃ 14wt%，Na₂O 3wt%，K₂O 2wt%，BaO 5wt%，CaO 9wt%，MgO 4wt%）の中間層を高周波マグネットロンスパッタによって膜厚900Åに設層した。

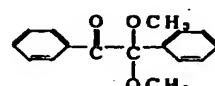
この中間層の上に21at%Tb、68at%Fe、7at%Co、4at%Cr合金薄膜をスパッタリングによって、厚さ800Åに設層し、磁性薄膜層とした。

なお、ターゲットは、FeターゲットにTb、Co、Crチップをのせたものを用いた。

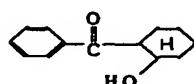
この磁性薄膜層上にガラス（中間層の場合と

また保護層を設層しないサンプル5も同様に作製した。

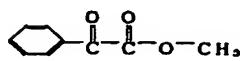
化合物B（商品名IRGACURE-651：日本チバガイギー社製）



化合物C（商品名IRGACURE-184：日本チバガイギー社製）



化合物D（商品名B.I.QURE-55：ストーファージャパン社製）



これらのサンプルについて下記の特性を調べた。

(1) ピンホールの発生

60°C、90%RHにて保存した場合ピンホールが発生するまでの時間を調べた。

(2) 硬化度

ガラス基板上に上記サンプルの保護層と同じ組成の塗膜を形成し、同様に硬化膜を作製した。これを24時間アセトンで還流し抽出した。抽出物の量から硬化度を算出した。

これらの結果を表1に示す。

表 1

サンプル No.	保 護 層 (化合物)	ピ ン ホ ー ル の 発 生 (時 間)	硬 化 度 (%)
1 (本発明)	あ り (A)	1 5 0 0	9 8
2 (比較)	あ り (B)	7 5 0	8 0
3 (比較)	あ り (C)	5 0 0	7 5
4 (比較)	あ り (D)	1 0 0 0	8 5
5 (比較)	な し	2 0	— (クラック発生)

以上より本発明の効果は明らかである。

特許出願人 ティーディーケイ株式会社

代 理 人 弁理士 石 井 嘉 一 